

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Bescheinigung

Die Degussa Aktiengesellschaft in 60311 Frankfurt hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Fällungskieselsäuren"

am 7. Oktober 1993 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 01 B 33/187, C 08 L 21/00 und C 08 K 3/36 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. September 1994

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Heinrich

Aktenzeichen: P 43 34 201.9

Fällungskieselsäuren

Die Erfindung betrifft Fällungskieselsäuren, das Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Kautschukmischungen.

Es ist bekannt, Fällungskieselsäuren in Kautschukmischungen einzuarbeiten (S. Wolff, Kautschuk und Gummikunstst. 7 (1988) S. 674) Kieselsäuren stehen, im Gegensatz zu den üblichen Gummirußen, in dem Ruf, bzw. die heute üblichen kommerziellen Standardkieselsäuren besitzen die Eigenschaften, sich in Polymermischungen, besonders bei hohen Füllgraden, nur sehr schlecht zu verteilen, das heißt, eine schlechte Dispergierbarkeit zu besitzen. Dies ist unter anderem eine der Ursachen, weshalb hohe Kieselsäurefüllgrade in der Gummianwendung, insbesondere in Reifenmischungen, nur selten zum Einsatz kommen. Ein Grund für die schlechte Dispergierbarkeit liegt zum einen in der Herstellung von gefällten Kieselsäuren. Durch Trocknung, schlechte Vermahlung oder auch unzureichende, in diesem Falle zu harte Granulation hervorgerufen, können in der Gummimischung harte, schwer zerteil- und verteilbare Kieselsäurepartikel (Stippen) vorliegen. Diese sind bei geeigneter Vorgehensweise in der Regel mit dem bloßen Auge zu erkennen.

Der zweite, wichtige Grund liegt sicherlich in der Tatsache, daß Kieselsäuren sehr polar sind und daher

...

mit den in der Regel unpolaren Polymeren (Elastomeren) nur schlecht phasenverträglich sind. Diese Form der Dispersion findet auf der Grundlage der Kieselsäureaggregate statt und ist nur mit Hilfe eines Lichtmikroskops zu beurteilen. Man könnte diese Art der Dispersion als Mikrodispersion bezeichnen.

Das Ziel der Entwicklung von Kieselsäuren mit optimalen Dispersionseigenschaften in den Polymermischungen muß beide Formen der Dispersion berücksichtigen. Während jedoch die durch mangelnde Trocknung, Vermahlung und Granulation hervorgerufene Dispersionsverschlechterung durch geeignete Wahl bzw. Einstellung der Geräteparameter behoben werden kann, gelingt es, die Mikrodispersion nur über die Kieselsäurefällung und damit über die Einstellung der Fällparameter zu beeinflussen.

Die bekannten Fällungskieselsäuren haben den Nachteil, daß sie eine schlechte Mikrodispersion besitzen; das heißt, die Größe der Kieselsäureaggregate und die Höhe der Porenvolumina zwischen den Kieselsäureaggregaten liegt in einem Größenordnungsbereich, der eine optimale Phasenverträglichkeit zwischen Polymer und Kieselsäure nicht zuläßt.

Es bestand somit die Aufgabe, eine Fällungskieselsäure mit einer optimalen Phasenverträglichkeit zwischen Polymer und Kieselsäure zu entwickeln.

...

Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

BET-Oberfläche	35 bis 350 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,2
Porenvolumen	1,6 bis 3,4 ml/g
Silanolgruppendichte	6 bis 20 ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500 nm

Die physikalisch-chemischen Parameter werden mit den folgenden Meßmethoden bestimmt:

BET-Oberfläche	Areometer, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D
BET/CTAB-Verhältnis	bei pH 9, gemäß Jay, Janzen und Kraus in "Rubber Chemistry and Technology" 44 (1971), 1287
Porenvolumen	Quecksilberporosimetrie nach DIN 66 133
Silanolgruppendichte	in Sears-Zahlen nach G.W. Sears, Analyt. Chemistry 12, 1982-83 (1956)
Mittlere Aggregatgröße	Photonenkorrelationsspektroskopie

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann insbesondere die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweisen:

...

N ₂ -Oberfläche	Hg-Porosi- metrie	Sears-Zahl	Mittl. Aggre- gatgröße
(m ² /g)	(ml/g)	V ₂ (ml)	(nm)
< 100	2,5 - 3,4	6 - 12	900 - 1500
100 - 150	2,4 - 3,2	8 - 15	400 - 850
150 - 200	1,6 - 2,4	11 - 19	300 - 550
> 200	1,6 - 2,3	12 - 20	250 - 520

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure eine gute Vermahlbarkeit auf. Sie wird wiedergegeben durch die mittlere Teilchengröße nach Malvern-Laserbeugung (D(4,3)) von $\leq 11 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 10 \mu\text{m}$, gemessen nach Vermahlung auf einer Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) bei einer Durchsatzleistung von 6 kg/h.

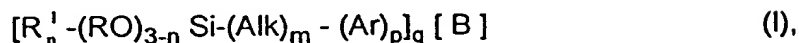
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern

BET-Oberfläche	35 bis 350 m ² /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,2
Porenvolumen	1,6 bis 3,4 ml/g
Silanolgruppendichte	6 bis 20 ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500 nm,

...

welches dadurch gekennzeichnet ist daß man Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 bis 95 °C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 7,5 bis 10,5 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration in der Fällsuspension von 90 bis 120 g/l durchführt, den pH-Wert auf einem Wert gleich oder kleiner 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann mit Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden



oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder
 -Sx- (wenn q = 2),

R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

...

- R: eine C₁-C₄-Alkyl, -C₁C₄-Alkoxygruppe,
- n: 0; 1 oder 2,
- Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- m: 0 oder 1,
- Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,
- p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
- x: eine Zahl von 2 bis 8,
- Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Die Modifizierung mit Organosilanen kann in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kieselsäure, insbesondere 2 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, durchgeführt werden,

...

wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Silan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb (vormodifiziert) durchgeführt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilyl-propyl)tetrasulfan eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure kann in vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

Die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Silane kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren zur Kautschukmischung erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Füllstoff und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen abläuft (in-situ-Modifizierung) oder in bereits vormodifizierter Form (zum Beispiel DE-PS 40 04 781), das heißt, beide Reaktionspartner werden außerhalb der eigentlichen Mischungsherstellung zur Reaktion gebracht.

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Kautschukmischungen zusätzlich

...

mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. In erster Linie gebräuchlich wäre hier ein Verschnitt zwischen Rußen (zum Beispiel Furnace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruße) und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, aber auch zwischen Naturfüllstoffen, wie zum Beispiel Clays, Kieselkreiden, weiteren kommerziellen Kieselsäuren und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren.

Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens,

...

Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

Ebenso bekannt sind die üblichen weiteren Bestandteile wie Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel in den üblichen Dosierungen.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen, Schläuche, Schuhsohlen etc.

Die Dispersion, das heißt, die Verteilung eines Stoffes (Füllstoffes) in einer Polymermischung ist von entscheidender Bedeutung für das spätere Eigenschaftsbild des diesen Stoff enthaltenen Artikels. Insbesondere die Reißwerte (Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Weiterreißwiderstand), aber auch die Hysterese- und Abriebwerte, hängen stark von der Dispersion ab (C.W. Schweitzer, W.M. Hess, J.E.

...

Callun, Rubber World, 138, No. 6, 809 (1958) und 139, No. 1, 74 (1958)), (W.M. Hess, F.P. Ford, Rubber Chem. Tech., 36, No. 5, 1191 (1963)).

Der Bedeutung dieser Größe für das gummitechnische Wertebild stehen die mangelnden Möglichkeiten gegenüber, diese Größe exakt messen zu können, bzw. viele der gebräuchlichsten Methoden lassen nur eine subjektive Betrachtung und Beurteilung der Dispersion zu.

Die am weitesten verbreiteten Methoden, die Dispersion zu messen, sind in ASTM D 2663-88 beschrieben und wurden alle für die Dispersion von Ruß im Gummi entwickelt, lassen sich jedoch auch zur Messung der Dispersion von kieselsäuregefüllten Mischungen anwenden, vorausgesetzt, die Mischung enthält nur diesen Füllstoff und keine Verschnitte, zum Beispiel Ruß und Kieselsäure.

Bei einer der drei in der oben genannten Vorschrift beschriebenen Methoden handelt es sich um eine visuelle Betrachtung mit bloßem Auge oder leichter Vergrößerung mittels Mikroskop und photographischer Aufnahme der Vulkanisatproben, wobei das Ergebnis anhand einer Zahlenskala von 1 bis 5 unter Zuhilfenahme von 5 Standardphotographien bewertet wird.

Eine weitere Methode ist das Auszählen von Füllstoffagglomeraten mit einer Größe von $\geq 5 \mu\text{m}$. Hierzu wird ein Mikrotomschnitt vom Vulkanisat

...

angefertigt und mittels Lichtmikroskopie in Durchsicht der Prozentsatz an Fläche, den diese Agglomerate einnehmen, bestimmt. Auch hier erfolgt eine Einteilung der Dispersion nach Klassen.

Die dritte, beschriebene Möglichkeit ist das Abtasten der Rauigkeit der Vulkanisatoberfläche mittels einer Nadel. Gemessen wird hierbei die Anzahl und die durchschnittliche Höhe der Oberflächenrauigkeit. Der Rauigkeitsfaktor wird ebenfalls wie bei Methode 2 in einem Dispersionsindex von sehr gut bis sehr schlecht übertragen.

Die heute am häufigsten eingesetzte, wenn auch subjektive Methode, die schnell, aussagekräftig und für den Laborbetrieb am geeignetesten ist, ist die mikroskopische Methode (zum Beispiel 30-fache Vergrößerung), bei der die Bewertung der Dispersion im Vulkanisat anhand einer Zahlenskala von 1 - 10 unter Zuhilfenahme von 10 Standardphotographien durchgeführt wird.

Die Dispersion und deren oben genannte Beurteilung stellen eine Eigenschaft der Kieselsäure in der Polymermischung dar. Um den Fälltechniker bereits außerhalb, zum Beispiel einer Kautschukmischung, Aussagen über das spätere Dispersionsverhalten einer Kieselsäure in der Polymermischung machen lassen zu können, bedient er sich der Vermahlbarkeit der Kieselsäure. Mit anderen Worten, die Vermahlbarkeit der Kieselsäure und deren spätere Dispersion, zum Beispiel in Gummi, gehen weitgehend konform.

...

Diese Vermahlbarkeit kann charakterisiert werden, unter anderem durch die Energie, die benötigt wird, um eine bestimmte Teilchenfeinheit zu erzielen oder umgekehrt durch die Teilchenfeinheit, die sich einstellt, wenn ein Mahlaggregat bei gleicher Leistung und gleichem Produktdurchsatz betrieben wird. Als Mühlentyp wird eine Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) eingesetzt und bei einem konstanten Produktdurchsatz von 6 kg/h betrieben.

Zur Charakterisierung der Teilchenfeinheit wird der mittlere, volumengewichtete Teilchendurchmesser MTG ($D(4,3)$) aus der Messung mittels Laserbeugung gewählt (Fa. Malvern Instruments, Modell 2600c).

Es ergeben sich für die erfindungsgemäßen Kieselsäuren Werte $\leq 11 \mu\text{m}$, insbesondere $\leq 10 \mu\text{m}$, die bei herkömmlichen Kieselsäuren darüber liegen ($\geq 12 \mu\text{m}$). Dabei hat sich auch gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bereits herstellungsbedingt so fein sind, daß sie für viele technische Anwendungen im Gegensatz zu den konventionellen Produkten keiner weiteren Vermahlung bedürfen und damit auch wirtschaftliche Vorteile bieten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der diese Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie

...

üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform kann sowohl als Pulver, Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Silikatfüllstoffen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren führen bei jeweils konstanter Oberfläche zu den Standardkieselsäuren aufgrund der zuvor genannten Unterschiede zu besseren Dispersionseigenschaften.

Auch bezüglich einiger anderer, wichtiger gummitechnischer Parameter zeigen die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bessere Eigenschaften als die bekannten Fällungskieselsäuren. Zu nennen wären hierbei höherer Modul, niedrigerer $\tan \delta$ als Maß für den Rollwiderstand eines Reifens, besserer Abriebwiderstand und niedrigere T Center-Werte.

...

Beispiele

In den Beispielen werden die folgenden Stoffe eingesetzt:

First Latex Crepe	- Naturkautschuk
Ultrasil VN 2	- Gefällte Kieselsäure (Degussa AG) mit einer N_2 -Oberfläche von 125 m^2/g
Ultrasil VN 3	- Gefällte Kieselsäure (Degussa AG) mit einer N_2 -Oberfläche von 175 m^2/g
CBS	- Benzothiazyl-2-cyclohexyl- sulfenamid
TMTM	- Tetramethylthiurammonosulfid
Si 69	- Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetra- sulfan (Degussa AG)
DEG	- Diethylenglykol
VSL 1955 S 25	- Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Lösungspolymerisation mit einem Styrolgehalt von 25 % und einem Vinylgehalt von 55 % (Bayer AG)
DPG	- Diphenylguanidin

...

Vulkanox 4020	- N-(1,3 Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Bayer AG)
Protector G 35	- Ozonschutzwachs
ZBED	- Zink-dibenzylthiocarbamat
Buna CB 24	- Butadienkautschuk der Bunawerke Hüls
Naftolen ZD	- Aromatischer Mineralölweichmacher
Hisil 210	- Kieselsäure der PPG mit einer N ₂ - Oberfläche von ca. 130 m ² /g
Hisil 255	- Kieselsäure der PPG mit einer N ₂ - Oberfläche von ca. 170 m ² /g
KS 300	- Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ - Oberfläche von ca. 125 m ² /g
KS 404	- Kieselsäure der Akzo mit einer N ₂ - Oberfläche von ca. 175 m ² /g

Folgende Prüfnormen werden angewandt:

...

Prüfungen	Einheit	Norm
Spannungswert	MPa	DIN 53 504
Compression Set B	%	ASTM D 395
Verlustwinkel $\tan \delta$	-	DIN 53 513
DIN-Abrieb	mm ³	DIN 53 516
Firestone Ball-Rebound	%	AD 20 405
Mooney-Viskosität	ME	DIN 53 523/524
Goodrich-Flexometer		ASTM D 623 A

Beispiel 1

Herstellung einer erfindungsgemäßen Kieselsäure im N_2 -Oberflächenbereich von $\leq 100 \text{ m}^2/\text{g}$

In einem Bottich werden unter Rühren $43,5 \text{ m}^3$ heißes Wasser und so viel handelsübliches Natronwasserglas (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1,348) vorgelegt, bis pH 8,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 88°C und pH 8,5 werden nun $16,8 \text{ m}^3$ des gleichen Wasserglases und Schwefelsäure (96 %ig) in 150 Minuten gleichzeitig an gegenüberliegenden Stellen zugegeben. Es stellt sich ein Feststoffgehalt von 100 g/l ein. Danach wird weiter Schwefelsäure bis zum Erreichen von $\text{pH} < 5$ zugegeben. Der Feststoff wird auf Filterpressen abgetrennt, gewaschen und der Pressenteig einer Sprühtrocknung oder Drehrohroftrocknung unterzogen und gegebenenfalls vermahlen.

Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von $80 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Aggregatgröße von 1320

...

nm und eine Vermahlbarkeit von 10 μm . Die Searszahl (V_2) beträgt 9,0 und die Hg-Porosimetrie 2,7 ml/g.

Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäßen Kieselsäure im N_2 -Oberflächenniveau von 100 - 150 m^2/g

Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren, mit der Ausnahme, daß in der Fällvorlage und während der Fällung ein pH-Wert von 9,0 konstant gehalten wird. Nach 135 Minuten stellt sich ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 98 g/l ein.

Die erhaltene Fällungskieselsäure hat eine N_2 -Oberfläche von 120 m^2/g , eine Vermahlbarkeit von 8,8 μm , eine Searszahl 9,1 bei einer Aggregatgröße von 490 nm und einem Hg-Porenvolumen von 2,85 ml/g.

Beispiel 3

Herstellung einer erfindungsgemäßen Kieselsäure im N_2 -Oberflächenniveau von 150 - 200 m^2/g

Es wird gemäß Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, daß die Fällzeit auf 76 Minuten verkürzt und die Fälltemperatur auf 80 °C abgesenkt wird. Nach dieser Zeit erreicht man einen Feststoffgehalt in der Fällsuspension von 100 g/l. Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

...

BET-Oberfläche 184 m²/g
 Vermahlbarkeit von 8,7 µm
 Searszahl 15,7

bei einer Aggregatgröße von 381 nm Hg-Porenvolumen
 2,26 ml/g.

Beispiel 4

Bestimmung des Porenvolumens mittels Hg-Porosimetrie
 an den erfindungsgemäßen Kieselsäuren im Vergleich zu
 einigen derzeit bekannten kommerziellen
 Standardkieselsäuren

Verfahren: Hg-Porosimetrie gemäß DIN 66 133,
 Einpreßverfahren 7-500 bar

N₂-Oberfläche (m²/g): 100 - 150

Produktname	N ₂ -Oberfläche (m ² /g)	Porenvolumen (ml/g)
Hisil 210	130	1,54
KS 300	125	1,98
Ultrasil VN 2	125	1,82
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Bei- spiel 2)	120	2,85

...

N_2 -Oberfläche (m^2/g): 150 - 200

Produktname	N_2 -Oberfläche (m^2/g)	Porenvolumen (ml/g)
Hisil 255	170	1,13
KS 404	175	1,66
Ultrasil VN 3	175	1,46
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Bei- spiel 3)	184	2,26

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren besitzen ein deutlich höheres Porenvolumen.

Beispiel 5

Vergleich der Sears-Zahl (V_2) als ein Maß für die OH-Gruppendichte der erfindungsgemäßen Kieselsäuren mit kommerziellen Standardkieselsäuren

N_2 -Oberfläche (m^2/g): 100 - 150

Produktname	N_2 -Oberfläche (m^2/g)	V_2 (ml)=Ver- brauch an NaOH
Hisil 210	130	16,8
KS 300	125	16,1
Ultrasil VN 2	125	15,0
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Bei- spiel 2)	120	9,1

...

N_2 -Oberfläche (m^2/g): 150 - 200

Produktname	N_2 -Oberfläche (m^2/g)	V_2 (ml)=Ver- brauch an NaOH
Hisil 255	170	16,9
KS 404	175	16,9
Ultrasil VN 3	175	20,7
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Bei- spiel 3)	184	15,7

Je kleiner V_2 = Verbrauch an NaOH, desto niedriger ist die OH-Gruppendichte. Der Vergleich zeigt, daß die erfindungsgemäßen Kieselsäuren bis zu 40 % niedrigere Silanogruppendichte als bekannte Fällungskieselsäuren besitzen können.

Beispiel 6

Bestimmung der mittleren Aggregatgröße mittels
Photonenkorrelationsspektroskopie

Parameter:

Ultraschallzeit: 15'

Suspensionsmittel: Isopropanol/Pentanol 10 : 1

Einwaage: 30 mg Kieselsäure auf 10 ml
Suspensionsmittel

...

N₂-Oberfläche (m²/g): 100 - 150

Produktname	N ₂ -Oberfläche (m ² /g)	Mittlere Aggregatgröße (nm)
Hisil 210	130	254
KS 300	125	197
Ultrasil VN 2	125	191
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Bei- spiel 2)	120	490

N₂-Oberfläche (m²/g): 150 - 200

Produktname	N ₂ -Oberfläche (m ² /g)	Mittlere Aggregatgröße (nm)
Hisil 255	170	152
KS 404	175	218
Ultrasil VN 3	175	167
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Bei- spiel 3)	120	381

Die mittlere Aggregatgröße der erfindungsgemäßen
Kieselsäuren liegt deutlich über denen der bekannten
Fällungskieselsäuren.

...

Beispiel 7

Erfindungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 2 im Vergleich zu Ultrasil VN 2 in einer NR-Rezeptur mit Si 69

	1	2
First Latex Crepe	100	100
Ultrasil VN 2	50	-
Erfindungsgemäße KS gemäß Beispiel 2	-	50
ZnO RS	4	4
Stearinsäure	2	2
DEG	1	1
Si 69	3,2	3,2
CBS	1,6	1,6
TMTM	0,3	0,3
Schwefel	0,8	0,8
Mooney-Viskosität (ME)	77	69

Vulkanisatdaten: 150 °C/t₉₅ %

Modul 300 %	(MPa)	8,1	9,0
Ball Rebound	(%)	56,8	58,6
DIN-Abrieb	(mm ³)	125	114
Goodrich-Flexometer (0,175", 108 N, RT, 18 h)			
T-Center	(°C)	81,2	70,8
MTS (DIN 53 513)			
tan δ / 60 °C			

...

Die erfindungsgemäße Kieselsäure gemäß Beispiel 2 führt gegenüber dem in der Oberfläche vergleichbaren Ultrasil VN 2 zu niedrigeren Viskositäten, höheren Modul- und Elastizitätswerten, zu verbessertem Abrieb, niedrigerem Hitzeaufbau und niedrigerem Verlustwinkel $\tan \delta$ bei 60 °C und damit niedrigerem Rollwiderstand.

Beispiel 8

Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel 3) im Vergleich zu Ultrasil VN 3 in einer L-SBR/BR Reifenlauffläche mit Si 69

	1	2
VSL 1955 S 25	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil VN 3	80	-
Erfindungsgemäße Kieselsäure (Beispiel)	-	80
ZnO RS	3	3
Stearinsäure	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1,5	1,5
Protektor G 35	1	1
Si 69	6,4	6,4
CBS	1,5	1,5
DPG	2	2
ZBED	0,2	0,2
Schwefel	1,5	1,5

...

	1	2
Mooney-Viskosität (ME)	72	68

Vulkanisatdaten: 150 °C/t₉₅ %

Modul 300 % (MPa)	8,9	9,3
Ball Rebound (%)	52,6	54,7
MTS (DIN 53 513)		
tan δ / 0 °C	0,480	0,501
tan δ / 60 °C	0,152	0,144

Die erfindungsgemäße Kieselsäure besitzt niedrigere Viskosität, höheres Modul, höhere Elastizität und besonders wichtig, höhere Naßrutschfestigkeit bei niedrigem Rollwiderstand gegenüber VN3.

Beispiel 9

Vergleich der Dispersion der erfindungsgemäßen Kieselsäure (Beispiel 2) gegen Ultrasil VN 2 (gleiche N₂-Oberfläche von ca. 120 m²/g) (in Anlehnung an die Philipps-Methode, beschrieben in der Technischen Info-Broschüre 102 A)

Aus einer 6-mm-Vulkanisatplatte der Rezeptur gemäß Beispiel 8, gefüllt mit 80 Teilen Ultrasil VN 2 bzw. der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2, bezogen auf 100 Teile Kautschuk wird mittels eines Vibracut der Firma FTB-Feinwerktechnik ein ca. 20 - 30

...

µm dickes (Fläche ca. 5 x 5 mm) Gummistück herausgeschnitten. Diese Gummiprobe wird auf einen Glasträger übertragen und mit einem zweiten Glasträger abgedeckt. Diese so vorbereitete Probe wird mittels eines Lichtmikroskops mit Aufsichtvorsatz untersucht und in Form eines Negativs mit 55-facher Vergrößerung abgebildet. Von diesem Negativ wird ein Positiv mit der gewünschten Endvergrößerung erstellt.

Die Bewertung der Dispersion gemäß der Philipps-Methode anhand von 10 Standardfotografien erfolgt wie u. a. angegeben

Nummer	Dispersion
1 - 2	sehr schlecht
3 - 4	schlecht
5 - 6	ausreichend
7 - 8	gut
9 - 10	sehr gut

Die Beurteilung der Dispersion von Ultrasil VN 2 ergibt die Bewertungszahl 5 und damit ausreichend, die der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2 die Bewertungszahl 9 und damit sehr gut.

Beispiel 10

Vergleich der Dispersion der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 3 gegen Ultrasil VN 3 (gleiche N₂-Oberfläche von ca. 175 m²/g)

...

Rezeptur, Vorgehungsweise und Beurteilung gehen analog dem Beispiel 9.

Die Beurteilung der Dispersion von Ultrasil VN 3 ergibt die Bewertungszahl 2 und damit sehr schlecht, die der erfindungsgemäßen Kieselsäure gemäß Beispiel 3 die Bewertungszahl 8 und damit gut.

Beispiel 11

Ermittlung der Dispersion mittels Rauigkeitsmessung mit einem Gerät der Firma Federal, Dispersions-Analyse EM D-4000-W7. Vergleich zwischen Ultrasil VN 2 und der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2.

Aus einer 2 mm-Vulkanisatplatte der Rezeptur gemäß Beispiel 8, gefüllt mit 80 Teilen Ultrasil VN 2 bzw. der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 2, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, wird mittels einer vom oben genannten Gerätehersteller mitgelieferten Schneideeinrichtung ein Gummistück (20 x 2 mm) abgeschnitten und in eine vom Gerätehersteller vorgesehene Haltevorrichtung eingespannt. Mit Hilfe einer Diamantnadel wird die Oberfläche des Vulkanisates abgetastet und dabei die aufgrund der Dispersion hervorgerufene Oberflächenrauigkeit ermittelt. Dieses Verfahren läßt eine quantitative Aussage über die Dispersion zu, indem vom Gerät eine Größe F^2H ermittelt wird. F bedeutet hierbei die Anzahl der Peaks und H deren durchschnittliche Höhe. Die Dispersion des Füllstoffs in der Vulkanisatprobe ist dabei umso besser, je niedriger dieser Parameter ist.

...

Der Parameter F^2H bei obengenannten Füllstoffen ergab:

	Ultrasil VN 2	Erfindungsgemäße Kiesel- säure (Beispiel 2)
F^2H	82366	32556

Die erfindungsgemäße Kieselsäure besitzt somit eine deutlich bessere Dispersion. Die Ergebnisse aus Beispiel 9 werden hiermit auch mit dieser Methode bestätigt.

Beispiel 12

Vergleich der Dispersion von Ultrasil VN 3 und der erfindungsgemäßen Kieselsäure aus Beispiel 3 mit Hilfe der Rauigkeitsmessung aus Beispiel 11.

Füllgrad und Vorgehensweise gehen hierbei analog Beispiel 11.

	Ultrasil VN 3	Erfindungsgemäße Kiesel- säure (Beispiel 3)
F^2H	55601	22602

Die erfindungsgemäße Kieselsäure besitzt deutlich bessere Dispersionseigenschaften als VN 3. Die gemäß Beispiel 10 gefundenen Ergebnisse werden auch mit dieser Methode bestätigt.

Fällungskieselsäuren

Patentansprüche

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

BET-Oberfläche	35 bis 350	m ² /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,2	
Porenvolumen	1,6 bis 3,4	ml/g
Silanolgruppendichte	6 bis 20	ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500	nm

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

BET-Oberfläche	35 bis 350	m ² /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,2	
Porenvolumen	1,6 bis 3,4	ml/g
Silanolgruppendichte	6 bis 20	ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500	nm,

dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 bis 95 °C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 7,5 bis 10,5 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration in der Fällsuspension von 90 bis 120 g/l durchführt, den pH-Wert auf einen Wert gleich oder kleiner 5

...

einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

3. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

BET-Oberfläche	35 bis 350	m ² /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,2	
Porenvolumen	1,6 bis 3,4	ml/g
Silanolgruppendichte	6 bis 20	ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500	nm

als Füllstoff enthalten.

Zusammenfassung

Fällungskieselsäuren

Eine Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Parametern:

BET-Oberfläche	35 bis 350	m ² /g
Verhältnis BET/CTAB-Oberfläche	0,8 bis 1,2	
Porenvolumen	1,6 bis 3,4	ml/g
Silanolgruppendichte	6 bis 20	ml
Mittlere Aggregatgröße	250 bis 1500	nm

wird hergestellt, indem man Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60 bis 95 °C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von 7,5 bis 10,5 unter kontinuierlichem Rühren umsetzt, die Umsetzung bis zu einer Feststoffkonzentration in der Fällsuspension von 80 bis 120 g/l durchführt, den pH-Wert auf einen Wert gleich oder kleiner 5 einstellt, die Fällungskieselsäure abfiltriert, wäscht, trocknet und gegebenenfalls vermahlt oder granuliert.

Die Fällungskieselsäure wird als Füllstoff in vulkanisierbaren Kautschukmischungen und Vulkanisaten eingesetzt.